



⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑨ Offenlegungsschrift
⑨ DE 196 20 149 A 1

⑨ Int. Cl.:

C 04 B 41/68

C 04 B 41/62

// C 01 B 33/141

DE 196 20 149 A 1

⑩ Aktenzeichen: 196 20 149.7
⑩ Anmeldetag: 7. 5. 98
⑩ Offenlegungstag: 13. 11. 97

⑦ Anmelder:

Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, 07588 Bad Köstritz, DE; WITEGA Angewandte Werkstoff-Forschung gemeinnützige GmbH Adlershof, 12489 Berlin, DE

⑦ Erfinder:

Aßmann, Eichard, Dipl.-Chem., 07549 Gera, DE; Knölle, Gabriela, Dipl.-Chem., 07588 Bad Köstritz, DE; Forkel, Klaus, Dr., 98528 Schalkau, DE; Klaeger, Hans-Dieter, Dipl.-Chem., 15517 Fürstenwalde, DE; Klingner, Hans-Peter, Dipl.-Chem., 10178 Berlin, DE; Lehmann, Erhard, Dipl.-Chem., 12559 Berlin, DE; Masthoff, Rolf, Prof. Dr., 15827 Blankenfelde, DE; Unger, Brita, Dr., 12459 Berlin, DE; Wöhmann, Fred Gustav, Prof. Dr., 12487 Berlin, DE

⑤ Widerstandsfähiger, dichter anorganischer, gegebenenfalls farblich gestalteter Überzug auf zementgebundenen mineralischen Baustoffen und ein Verfahren zu seiner Herstellung

⑤ Die vorliegende Erfindung betrifft einen widerstandsfähigen, dichten anorganischen, gegebenenfalls farblich gestalteten Überzug auf zementgebundenen mineralischen Baustoffen, insbesondere auf Erzeugnissen aus Glasfaserbeton, und ein Verfahren zu seiner Herstellung durch Anwendung von anorganischen Imprägnierungs- bzw. Beschichtungsmitteln, wobei erfindungsgemäß der Überzug auf der Baustoffoberfläche bzw. im oberflächennahen Bereich aus fest verankerten polykondensierten Kieselssäuren besteht. Er wird hergestellt durch Behandlung der mineralischen Baustoffe mit einer wässrigen und/oder alkoholischen Zubereitung von kolloidalen Kieselssäuren und/oder ihren Vorstufen oder mit modifizierten Kieselssäuren. Erfindungsgemäß wird der farblich gestaltete Überzug durch wasser- oder alkoholösliche Farbstoffe oder an die Kieselssäuren gebundene Farbstoffe oder Farbpigmente in Verbindung mit den als Imprägnierungs- bzw. Beschichtungsmittel verwendeten Kieselssäuren erzeugt.

DE 196 20 149 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen widerstandsfähigen, dichten anorganischen, gegebenenfalls farblich gestalteten Überzug auf zementgebundenen mineralischen Baustoffen, insbesondere auf Erzeugnissen aus Glasfaserbeton, und ein Verfahren zu seiner Herstellung durch Anwendung von anorganischen Imprägnier- bzw. Beschichtungsmitteln.

Glasfaserbeton gehört als neuer Werkstoff zur Gruppe der faserverstärkten mineralischen Baustoffe, dessen Existenz mit daraus resultiert, daß die Produktion von Asbestzementerzeugnissen eingestellt und die Anwendung der Produkte im Jahre 1990 verboten wurde. Mit der Veröffentlichung Majumdar, A.J.; Law, V.: Glass Fibre Reinforced Cement BSP Professional Books, London/Edinburgh/Boston/Melbourne/Paris/Berlin/Vienna 1991, liegt eine Übersichtsarbeiten vor, die sich mit zahlreichen Aspekten dieses Werkstoffes befaßt. Beispielsweise auch aus den Arbeiten von Meyer ist bekannt, wie ein Glasfaserbeton (GFB) zusammengesetzt sein kann (Angaben in Vol.-%): 25 Zement, 29 Zuschlag + Zusatzstoffe, 34 Wasser + Zusatzmittel, 4 Fasern und 8 Luft (siehe Betonwerk + Fertigteil-Technik 52 (1986) 1, 52–58). Als Zusatzmittel, als Pulver oder in wässriger Form in Mengen von etwa 0,1 bis maximal 5 Gew.-% des Zementgehaltes, meist im Anmachwasser gelöst und dem Frischbeton zugesetzt, werden Betonverflüssiger und Luftporenbildner mit dem Ziel, durch physikalische und/oder chemische Wirkprinzipien die Eigenschaften des Frisch- und Festbetons zu verändern oder sie zielgerichtet zu verbessern, verwendet. Als Luftporenbildner finden insbesondere Harzeifen, Alkylarylsulfonate, Ligninsulfonate sowie Salze von Carboxyverbindungen und Proteinsäuren Verwendung. Bei synthetischen Stoffen kann durch Änderung des Molekülbaus der Lufteintrag verstärkt oder abgeschwächt werden, wobei im letzteren Falle diese Stoffe mehr als Betonverflüssiger fungieren. Ihre Wirksamkeit im funktionierenden System besteht darin, daß durch Einführung kleiner, gleichmäßig verteilter geschlossene Luftporen die Saugfähigkeit (Unterbrechung großer Kapillaren) und die Feuchtigkeitsleitfähigkeit des Betons gesenkt werden. Zudem vermindert sich der osmotische Druck in den Kapillaren beim Gefrieren der Permeabilität des Betons.

Zur Herstellung von für den Außen Einsatz verwendbaren Bauelementen und Faserbaustoffen findet das durch die Heidelberger Zement AG entwickelte Wellcrete-Verfahren Anwendung [vgl. A. Meyer: Glasfaserbeton – ein Baustoff mit Zukunft. Beton 41 (1991) 277–281 bzw. Wellcrete – eine fortschrittliche Technologie für die kostengünstige Produktion hochwertiger Faserbetonprodukte. Betonwerk + Fertigteil-Technik 7 (1991) 8, 70–79]. Ein derartiger Glasfaserbeton für die Außenanwendung mit hoher Nutzungsdauer muß wasserdicht sein, weswegen seine den Witterungseinflüssen ausgesetzte Materialoberfläche einen – in der Regel farblich gestalteten – Überzug aus organischen Polymeren (Acrylate) erhält.

Aus morphologischen Untersuchungen zum Einfluß der vielfältigen Verwitterungsprozesse auf Oberflächen geschützter und ungeschützter Asbestzement-Welltafeln ist abgeleitet worden, daß es letztlich doch zu einem Angriff der Zementmatrix und zu Faserfreisetzung kommt [Krause, J.; Sobotka, A.; Dittmar, E.: Asbesteinsatz in der DDR, Teil 1: Umweltbelastungen im Raum Magdeburg. Texte 35/91 des Umweltbundesamtes, Ber-

lin 1991 bzw. Krause, J.; Sobotka, A.: Morphologische Untersuchungen an Asbestzement-Oberflächen. Z. gesamte Hygiene 35 (1989) 323–325].

Im Zusammenhang mit der Verwendung von Druckrohren aus Asbestzement, bei der Trinkwasserversorgung ist bekannt, daß eine Abgabe von Asbestfasern an das flüssige Medium durch chemische Auflösung der Bindemittelmatrix aus Portland-Zement vor sich geht, wenn das Wasser nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht steht [Krause, J.; Sobotka, A.; Dittmar, E.: Asbesteinsatz in der DDR, Teil 1: Umweltbelastungen im Raum Magdeburg. Texte 35/91 des Umweltbundesamtes, Berlin 1991].

Die Herstellung eines anorganischen Schutzüberzuges wurde mit der deutschen Patentanmeldung DE 195 23 733.1 beschrieben. Danach werden anorganische Schutzschichten auf faserverstärkten mineralischen Baustoffen erzeugt, indem diese Materialien mit Zubereitungen aus Kieselsäurespecies und/oder Fluorometallaten und/oder Fluoriden in Kontakt gebracht werden. Die verwendeten Kieselsäurespecies werden nach dem Hydrosol-Verfahren aus Wasserglaslösungen durch Ionenaustausch oder nach dem Alkoxid-Sol-Gel-Verfahren durch Hydrolyse und Kondensation von Kieselsäureestern hergestellt. Als Fluorometallate bzw. Fluoride werden z. B. Ammoniumhexafluorosilicat, Ammoniumhexafluorosilicat mit Ammoniumfluorid, Ammoniumhexafluorosilicat, Magnesiumhexafluorosilicat, Zinkhexafluorosilicat, Aluminiumhexafluorosilicat, Uraniumhexafluorosilicat, Uraniumhexafluorosilicat, Uraniumhexafluorocaluminat, Uraniumpentafluorocaluminat, Ammoniumhydrogenfluorid sowie alle mit den angeführten Substanzen isotypen Fluorometallate und/oder löslichen Fluoride verwendet. Derartige Fluoridverbindungen sind jedoch nicht empfehlenswert, wenn ein anorganischer Schutzüberzug hergestellt werden soll, der organische Farbstoffe und/oder Farbpigmente aus Gründen der Ästhetik und der Marktakzeptanz enthält. Die in dieser Beschichtung enthaltenen Fluoride würden kurz- oder mittelfristig diese Farbstoffe zersetzen.

Baustoffe können zwar durch eine chemische Oberflächenbehandlung gegen Witterungseinflüsse geschützt werden, wobei am bekanntesten die über Jahrzehnte angewandten Wasserglasüberzüge sind. Der Wert dieser Schutzüberzüge gilt aber als umstritten [Gundermann, E.: Bautechnschutz – Chemie und Technologie. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1970]. Im Zusammenhang mit der Versiegelung von asbesthaltigen Baustoffen wird sogar die Anwendung von Wasserglaslösungen wegen der zu großen silikatischen Partikel und dem damit verbundenen unbefriedigenden Penetrationsvermögen der Lösungen [Krawietz, U.: Stand der Wissenschaft – Methoden – Verfahrens- und Geräte-technik – Sicherheitsaspekte. Tagungsband UTECH – Asbestkongress, Berlin (1991), S. 163–172] und wegen des mit der Anwendung von Wasserglas korrelierenden Alkaligehaltes (H.-J. Kaufmann: Innovative Durchführung einer Asbestanierung am Beispiel des Demonstrationsobjektes 1. Oberschule, Emser Straße in Berlin-Wilmersdorf. Tagungsband UTECH – Asbestkongress, Berlin (1994) – S. 87–94] abgelehnt.

Es ist ferner im Zusammenhang mit der farblichen Gestaltung von Bauwerken und Bauteilen bekannt, daß die Farbtiefe vom Teilchendurchmesser der Farbpigmente abhängt. Das Maximum der Farbstärke haben Partikel, deren Durchmesser der farbtongleichen halben Wellenlänge des Lichtes entspricht [Kresse, P.:

Pigmente – ihre Möglichkeiten und Grenzen in der Bauindustrie. Das Baugewerbe 51 (1966) 1079–1085 bzw. Weise, G.; Zier, H.-W.: Einsatzmöglichkeiten farbiger Anfallstoffe bei der Herstellung von farbigen Putzen und Sichtbeton. Betontechnik 12 (1991) 35–36]

Es ist aber auch zu verzeihen, daß beispielsweise immer häufiger Dächer mit Dachsteinen in der Farbe grau, letztendlich der Eigenfarbe von Portland-Zement, eingedeckt werden. Grau wirkt besonders elegant, wie in der Zeitschrift "Haus & Markt" vom September 1995, S. 15, beurteilt wird. Diese Farbe drängt sich nicht in den Vordergrund, sondern grau gefärbte Bauteile ordnen sich harmonisch in das architektonische Gesamtbild ein. Durch Struktur und Verlegeart entfalten graue Dachsteine eine reizvolle Licht- und Schattenwirkung, die das Dach gliedert. Das helle freundliche Gran der Dachsteine verleiht den Dächern einen Ausdruck von Leichtigkeit. Werden aber in der Ursprungsfarbe belassene Dachsteine den Witterungseinflüssen überlassen, dann kann es mit der Zeit schon durch Einwirkung des sauren Regens zu Auflösungserscheinungen der alkalisch reagierenden Bindemittelmatrix des Kombinationswerkstoffes kommen, was sich auf das Dauerstanderverhalten, die Ökonomie und die Ökologie nachteilig auswirken würde.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung von widerstandsfähigen, dichten anorganischen, gegebenenfalls Farbstoffe und/oder Farbpigmente enthaltenden Überzügen auf zementgebundenen mineralischen Baustoffen, insbesondere auf Erzeugnissen aus Glasfaserbeton, wobei das zur Beschichtung verwendete Mittel keine Alkaliverbindungen enthalten soll.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Oberfläche von zementgebundenen mineralischen Baustoffen, insbesondere von Erzeugnissen aus Glasfaserbeton, erfundungsgemäß mit einer wässrigen und/oder alkoholischen Zubereitung von kolloidalen Kieselsäuren behandelt wird, wobei die Bildung von makromolekularen anorganischen Verbindungen auf der Baustoff- bzw. Bauwerkoberfläche durch chemische Destabilisierung der Kieselsole oder durch chemische Reaktion von Kieselsäureestern und/oder ihren Hydrolyse-/Kondensationsprodukten verschiedener Stadien mit Bestandteilen des zementgebundenen Kombinationswerkstoffes erfolgt.

Ammoniakalisch stabilisierte Hydrosole weisen bei 25°C einen pH-Wert in der Größenordnung von 8,9 bis 10,5 auf, wogegen der pH-Wert von beispielsweise mit Aluminiumnitrat stabilisierten sauren Kieselsohlen bei ca. 2 bis 6 liegt, was auch für aus Kieselsäureestern hergestellte gut lagerungstabile Kieselsole und ihre Vorstufen gilt, wobei die durchschnittliche Teilchengröße bei bis zu wenigen μm , vorzugsweise unterhalb 500 nm, beträgt.

Erfundungsgemäß werden als Vorstufe der Kieselsäure Kieselsäure-Species in molekulardisperser Form eingesetzt und als modifizierte Kieselsäure wird eine Kieselsäure in Form eines oberflächenmodifizierten, sauer stabilisierten Kieselsoles unter Einsatz von Aluminiumsalzen verwendet. Die Kieselsole bzw. ihre Vorstufen können darüber hinaus organisch modifiziert sein.

Die Porenflüssigkeit des Portland-Zements hingegen weist – abhängig vom jeweiligen Zement, den Zementzusätzen und dem Grad des hydraulischen Erhärtings – grundsätzlich einen pH-Wert außerhalb des Stabilitätsbereiches der zur Beschichtung verwendeten Mittel in der Größenordnung von 13 bis 14 auf. Selbst der beim Zement-Hydratationsprozeß entstehende "freie Kalk"

– in chemischer Hinsicht handelt es sich um eine wässrige, kaltgesättigte Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – hat einen pH-Wert von etwa 12,5. Das gewährleistet in jedem Fall die erforderliche Destabilisierung der als Imprägnierungs- und Beschichtungsmittel verwendeten Kieselsäure-Sole, wenn diese mit dem durch ein hohes reaktives Potential gekennzeichneten Baustoff in Kontakt gebracht werden und die Ausbildung einer witterungsstabilen, verkleisten Baustoffoberfläche.

Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen der Kieselsäureester bzw. ihrer Derivate werden ebenfalls beeinflußt und lassen sich bei Kenntnis der Zementzusammensetzung durch Anpassung des Vorhydrolyse-/Kondensationsprozesses die Synthesen der einzusetzenden Beschichtungslösungen optimieren.

Im allgemeinen erfolgt eine Beschleunigung der Reaktivität der Lösungen und damit eine schnellere Verfestigung durch Einwirkung alkalischer Medien, wie sie beim Baustoff mit seiner Matrix aus hydratisiertem Zement vorkommen.

Erfundungsgemäß wird der farblich gestaltete Überzug durch wasser- oder alkohollösliche Farbstoffe oder an die Kieselsäuren gebundene Farbstoffe oder Farbpigmente in Verbindung mit den als Imprägnierung- bzw. Beschichtungsmittel verwendeten Kieselsäuren erzeugt.

Patentansprüche

1. Widerstandsfähiger, dichter anorganischer, gegebenenfalls farblich gestalteter Überzug auf zementgebundenen mineralischen Baustoffen, insbesondere auf Erzeugnissen aus Glasfaserbeton, gekennzeichnet durch auf der Baustoffoberfläche bzw. im oberflächennahen Bereich fest verankerte polykondensierte Kieselsäuren.

2. Verfahren zur Herstellung eines widerstandsfähigen, dichten anorganischen, gegebenenfalls farblich gestalteten Überzug auf zementgebundenen mineralischen Baustoffen, insbesondere bei Erzeugnissen aus Glasfaserbeton gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug auf der Oberfläche dieser Baustoffe durch Behandlung mit einer wässrigen und/oder alkoholischen Zubereitung von kolloidalen Kieselsäuren und/oder ihren Vorstufen und/oder mit modifizierten Kieselsäuren hergestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als kolloidale Kieselsäure eine Kieselsäure mit einer durchschnittlichen Teilchengröße bis zu wenigen μm vorzugsweise unterhalb 500 nm, verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorstufen der polykondensierten Kieselsäuren Kieselsäuren oder Kieselsäure-Derivate in molekulardisperser Form eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als modifizierte Kieselsäure ein oberflächenmodifiziertes, sauer stabilisiertes Kieselsool unter Einsatz von Aluminiumsalzen verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendeten Kieselsole bzw. ihre Vorstufen organisch modifiziert sind.

7. Farblich gestalteter Überzug nach Anspruch 1 und verfahrensmäßig nach Anspruch 2 hergestellt,

dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug in Verbindung mit den als Imprägnierung- bzw. Beschichtungsmittel verwendeten Kiesel säuren durch wasser- oder alkoholösliche Farbstoffe oder an die Kiesel säuren gebundene Farbstoffe oder Farbpigmente erzeugt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65